

27 ENE.



419724

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: 150-3214/II.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos del fósforo.

Int. N.º COFE

F. C. 5-3-76

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

=====

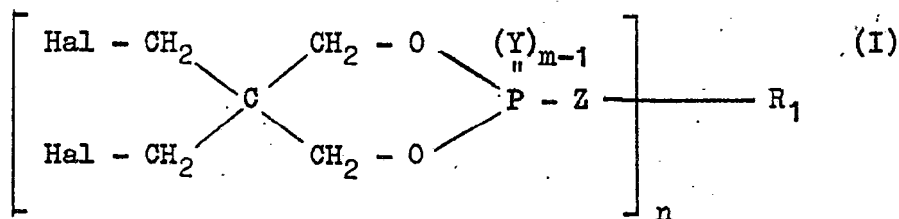
La presente invención se refiere a la obtención de derivados de fósforo con estructura 5,5-bis(halometil)-1,3,2-dioxafosforinica, como aditivos inhibidores de la inflamación para materiales sintéticos y fibras textiles. Los derivados de fósforo poseen la

5



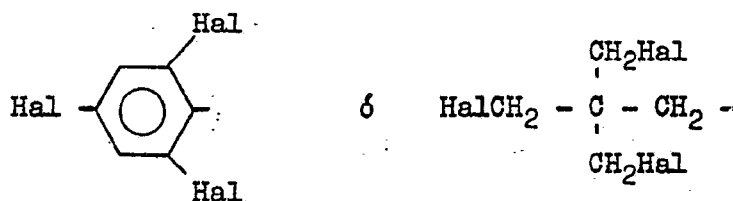
siguiente fórmula general

5



en la que Hal significa tanto cloro cuanto bromo, Y es tanto oxígeno cuanto azufre, m es un entero 1 ó 2, n es un entero 1 ó 2, y, cuando n es 1 y m es 1, entonces Z es oxígeno, y R₁ es uno de los radicales monovalentes

10



15

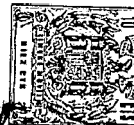
en el que Hal es según se define anteriormente; cuando n es 1 y m es 2, entonces Z es oxígeno o -NH- y R₁ es uno de los radicales monovalentes alquilo (C₁-C₁₈), ciclohexilo, fenilo, difenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos radicales monovalentes insustituído o sustituidos por cloruro y/o bromuro, con la condición de que, cuando Z es -NH-, R₁ tenga un significado diferente de fenilo, sustituido por más de dos átomos de halógeno; cuando n es 2 y m es 1, entonces Z es oxígeno y R₁ es uno de los radicales divalentes

20

25



30



en la que R₁, Z, n, Hal, Y y m tienen los significados antes indicados, en una relación molar de 1 : n, respectivamente.

Los compuestos de la fórmula general III se pueden obtener, por ejemplo, según se describe en el ejemplo A.

5 Ejemplo A

A una solución de 205,5 partes de tricloruro de fósforo (dest.) en 428 partes de dietiléter se gotea, bajo fuerte agitación en el plazo de dos horas, a -5°C, una mezcla de 392 partes de dibromohidrina de pentaeritrita y 237 partes de piridina en 428 partes de dietiléter. La reacción se efectúa bajo atmósfera de nitrógeno. En el transcurso de la reacción se obtiene un precipitado blanco. Tiempo de reacción total 4 horas a -5°C. El filtrado, liberado del precipitado, se concentra por evaporación y a continuación se somete a una destilación en alto vacío. Se aísla así un aceite incoloro.

15

P.eb._{0,45} = 129-131°C

C₅H₈Br₂ClO₂P (326,36)

Calculado: C 18,4; H 2,5; Br 49,0; Cl 10,9; P 9,5

Hallado: C 18,8; H 2,7; Br 48,8; Cl 11,1; P 9,8

20

Como compuesto de fórmula general (II) se pueden emplear un gran número de alcoholes, fenoles, aminas primarias, anilinas, y glicoles.

25

Como ejemplos de los compuestos de fórmula general (III) sean mencionados: 2-cloro-2-oxo-5,5-bis(clorometil)-1,3,2-dioxafosforinano, 2-cloro-2-tiono-5,5-bis(clorometil)-1,3,2-dioxafosforinano, 2-cloro-2-tiono-5,5-bis(bromometil)-1,3,2-dioxafosforinano y 2-cloro-5,5-bis(bromometil)-1,3,2-dioxafosforinano.

30

La reacción se efectúa, ventajosamente, en un disolvente orgánico, inerte frente a los haluros fosfóricos y en pre-

419724



sencia de un aceptor de ácido en la zona de temperatura entre -50°C a 200°C , preferentemente en la zona entre $0 - 100^{\circ}\text{C}$, en caso dado tanto, bajo sobre presión cuanto bajo vacío.

5 La reacción se puede dejar desarrollar a temperatura relativamente baja y al final, en caso dado, calentar para terminar la reacción.

10 Disolventes adecuados son, por ejemplo, los éteres, tales como dioxano, 1,2-dimetoxi- y -dietoxietano, 1-etoxi-2-(2'-etoxi)-etano, tetrahidrofurano, los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados, tales como cloroformo, tricloroetileno, clorobenceno, orto-diclorobenceno, bromobenceno, cetonas, tales como propanona-2, butanona-2, 4-metilpentanona-2, 2,6-dimetil-heptanona-4, además, acetoni-
15 tonitrilo, dimetilformamida y -acetamida, dimetil sulfóxido, tetrametilensulfona, tris-(dimetilamina) de ácido sulfónico, etc.

20 Como aceptores de ácido entran en consideración por ejemplo, los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino, tales como hidróxido y carbonato de potasio, sodio y litio, los hidróxido y carbonato de metal alcalino-térreo, tal como hidróxido y carbonato de calcio, magnesio y bario, hidróxido y carbonato de amonio, hidróxido cuaternario de amonio, tales como hidróxido benciltrimetil-, tribencilmetil- y tetra-(al-
25 quilo inferior)-amónico, guanidinas y biguanidinas, tales como hexa- y hepta(alquilo inferior)-biguanidina, tetra-(alquilo inferior)-guanidina, tri-(alquilo inferior)-aminas tales como trietilamina, tributilamina y trimetilamina, piridina, etc.

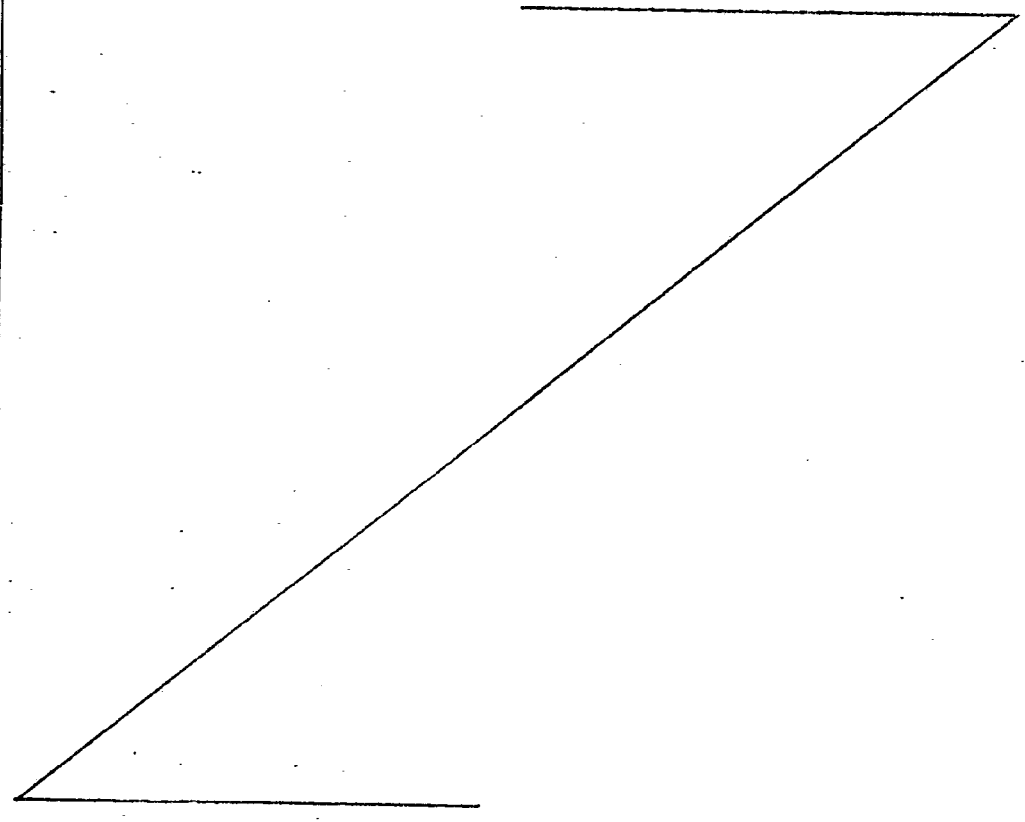
30 Si se emplean como aceptores de ácido aminas terciarias,



entonces éstas pueden servir también como disolventes.

5 Terminada la reacción se puede precipitar el producto de reacción, por ejemplo, por dilución con un agente adecuado, preferentemente con agua, en caso dado bajo adición de un ácido así como con un alcohol, tal como metanol, etanol e isopropanol, filtrar por succión y secar. También se puede retirar el disolvente por destilación, preferentemente bajo presión reducida y lavar el residuo con agua así como

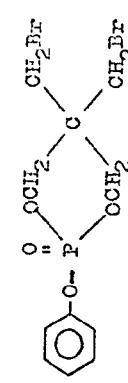
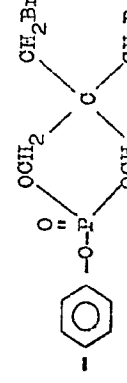
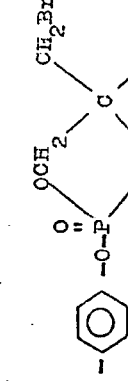
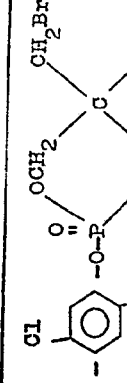
10 recristalizar en un agente adecuado. Los productos obtenidos según el presente procedimiento representan, por regla general, sustancias sólidas incoloras, cristalinas, insolubles en agua, que se disuelven generalmente bien en disolventes orgánicos. Algunos de los compuestos se han caracterizado en la tabla I



419724

- 7 -

Tabla I

Estructura	P.f. °C	Análisis
<p style="text-align: center;">(VIII)</p> 	138	Calculado Br: 39.9 P: 7.8 Hallado Br: 39.7 P: 8.1
<p style="text-align: center;">(IX)</p> 	137	Calculado Br: 36.7 Cl: 8.1 P: 7.1 Hallado Br: 36.3 Cl: 7.9 P: 7.3
<p style="text-align: center;">(X)</p> 	129	Calculado Br: 34.0 Cl: 15.3 P: 6.6 Hallado Br: 33.4 Cl: 15.4 P: 6.6
<p style="text-align: center;">(XI)</p> 	163	Calculado Br: 31.7 Cl: 21.2 Hallado Br: 31.8 Cl: 20.6



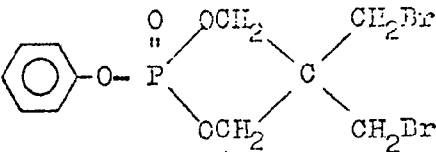
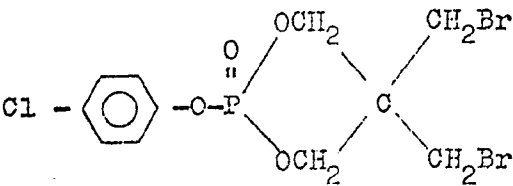
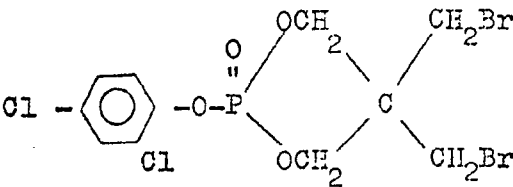
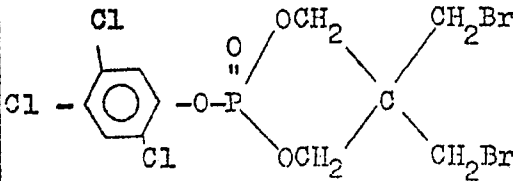
419724

- 7 bis -

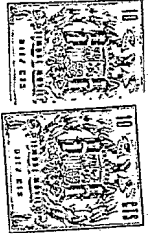
419724

- 7 -

Tabla 1

Estructura	P.f. °C
 <p style="text-align: right;">(VIII)</p>	138
 <p style="text-align: right;">(IX)</p>	137
 <p style="text-align: right;">(X)</p>	129
 <p style="text-align: right;">(XI)</p>	163

419724



- 7 bis -

	P.f. 2C	A n á l i s i s
(VIII)	138	Calculado Br: 39.9 P: 7.8 Hallado Br: 39.7 P: 8.1
(IX)	137	Calculado Br: 36.7 Cl: 8.1 P: 7.1 Hallado Br: 36.3 Cl: 7.9 P: 7.3
(X)	129	Calculado Br: 34.0 Cl: 15.3 P: 6.6 Hallado Br: 33.4 Cl: 15.4 P: 6.6
(XI)	163	Calculado Br: 31.7 Cl: 21.2 Hallado Br: 31.8 Cl: 20.6



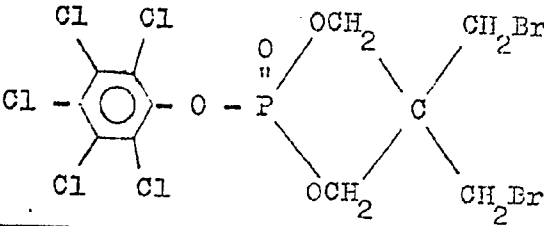
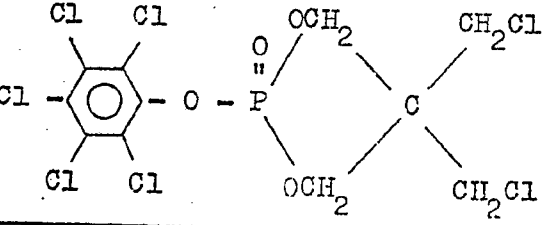
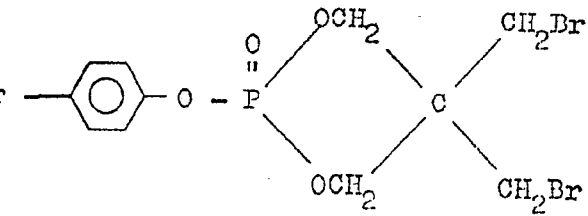
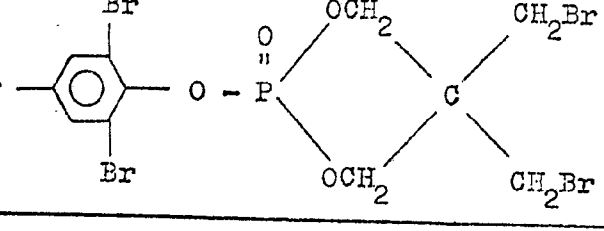
419724

- 8 bis -

419724

- 8 -

E s t r u c t u r a	P.f. °C	A n á l i s i s
<p>(XII)</p>	225	Calculado Cl: 31.0 P: 5.4 Hallado Cl: 31.7 P: 5.6
<p>(XIII)</p>	217	Calculado Cl: 51.3 P: 6.4 Hallado Cl: 49.8 P: 6.2
<p>(XIV)</p>	135	Calculado Br: 50.5 P: 6.5 Hallado Br: 50.0 P: 6.5
<p>(XV)</p>	195	Calculado Br: 62.9 P: 4.8 Hallado Br: 62.6 P: 4.9

E s t r u c t u r a	P.f. °C
	(XII) 225
	(XIII) 217
	(XIV) 135
	(XV) 195

419724

- 8 bis -



P.f. 9C	A n á l i s i s
225	Calculado Cl: 31.0 P: 5.4 Hallado Cl: 31.7 P: 5.6
217	Calculado Cl: 51.3 P: 6.4 Hallado Cl: 49.8 P: 6.2
135	Calculado Br: 50.5 P: 6.5 Hallado Br: 50.0 P: 6.5
195	Calculado Br: 62.9 P: 4.8 Hallado Br: 62.6 P: 4.9

419724

- 9 bis -

419724

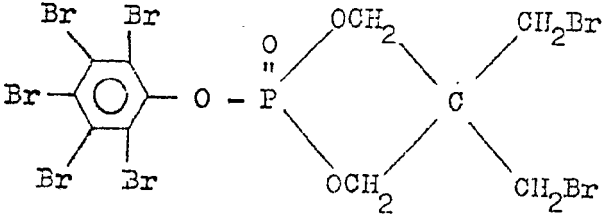
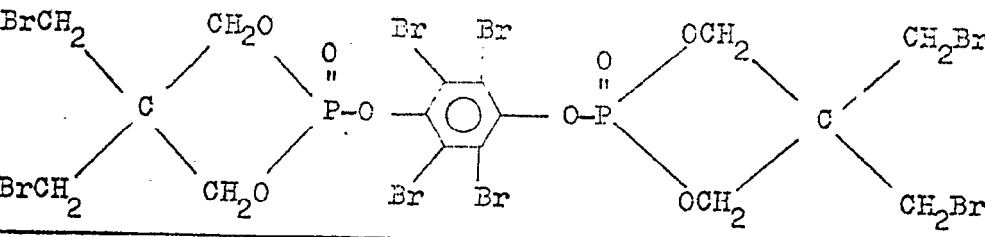
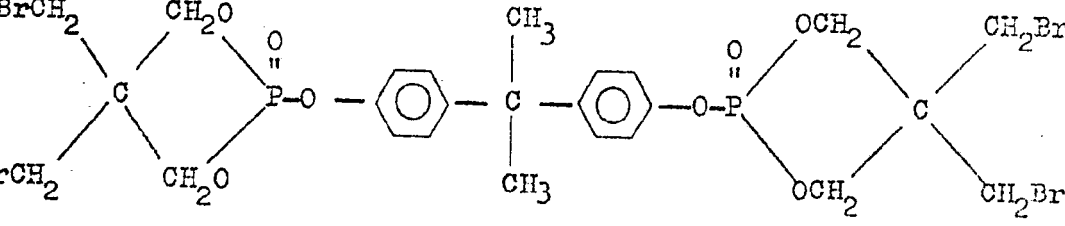
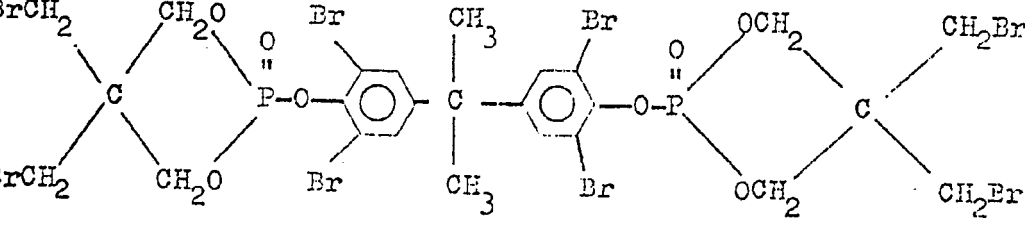
- 9 -

E s t r u c t u r a	P.f. g	A n á l i s i s
<p>(XVI)</p>	261	Calculado Br: 69.9 P: 3.9 Hallado Br: 69.5 P: 3.8
<p>(XVII)</p>	215	Calculado Br: 61.7 P: 6.0 Hallado Br: 60.7 P: 7.1
<p>(XVIII)</p>	161	Calculado Br: 38.1 P: 7.4 Hallado Br: 38.4 P: 7.8
<p>(XIX)</p>	215	Calculado Br: 55.3 P: 5.3 Hallado Br: 55.1 P: 4.6



419724

- 9 -

E s t r u c t u r a	P.f. °C
 <p style="text-align: right;">(XVI)</p>	261
 <p style="text-align: right;">(XVII)</p>	215
 <p style="text-align: right;">(XVIII)</p>	161
 <p style="text-align: right;">(XIX)</p>	215

419724

- 9 bis -



P.f. 2C	A n á l i s i s
261	Calculado Br: 69.9 P: 3.9 Hallado Br: 69.5 P: 3.8
215	Calculado Br: 61.7 P: 6.0 Hallado Br: 60.7 P: 7.1
161	Calculado Br: 38.1 P: 7.4 Hallado Br: 38.4 P: 7.8
215	Calculado Br: 55.3 P: 5.3 Hallado Br: 55.1 P: 4.6



419724

- 10 -

419724

- 10 bis -

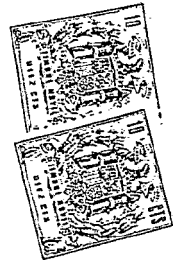
E s t r u c t u r a	P. f. p. c.	A n á l i s i s
<p>CH₃-(CH₂)₂-O-P(=O)(OCH₂)₂-C(CH₂Br)₂</p>	70	Calculado Br: 43.7 P: 8.5 Hallado Br: 42.1 P: 8.6
<p>Ph-O-P(=O)(OCH₂)₂-C(CH₂Cl)₂</p>	140	Calculado Cl: 22.8 P: 9.9 Hallado Cl: 22.7 P: 9.9
<p>Cl-Ph-O-P(=O)(OCH₂)₂-C(CH₂Cl)₂</p>	132	Calculado Cl: 30.9 P: 8.7 Hallado Cl: 30.5 P: 9.0
<p>Br-Ph-O-P(=O)(OCH₂)₂-C(CH₂Cl)₂</p>	118	Calculado Br: 20.5 Cl: 18.2 P: 7.9 Hallado Br: 20.5 Cl: 18.2 P: 7.9
<p>Br-Ph-O-P(=O)(OCH₂)₂-C(CH₂Cl)₂</p>	205	Calculado Br: 43.7 Cl: 12.9 P: 5.6 Hallado Br: 43.0 Cl: 12.2 P: 5.9

419724

- 10 -

E n s t r u c t u r e		P.f. °C
	(XXI)	70
	(XXII)	140
	(XXIII)	132
	(XXIV)	118
	(XXV)	205

419724



P.f. °C	Análisis
70	Calculado Br: 43.7 P: 8.5 Hallado Br: 42.1 P: 8.6
140	Calculado Cl: 22.8 P: 9.9 Hallado Cl: 22.7 P: 9.9
132	Calculado Cl: 30.9 P: 8.7 Hallado Cl: 30.5 P: 9.0
118	Calculado Br: 20.5 Cl: 18.2 P: 7.9 Hallado Br: 20.5 Cl: 18.2 P: 7.9
205	Calculado Br: 43.7 Cl: 12.9 P: 5.6 Hallado Br: 43.0 Cl: 12.2 P: 5.9

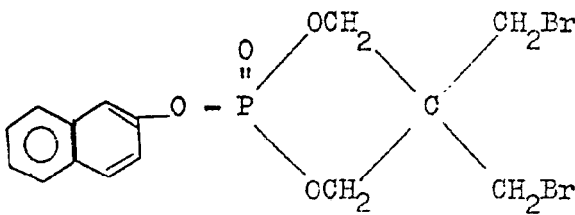
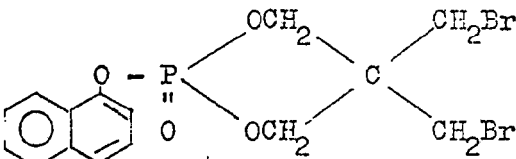
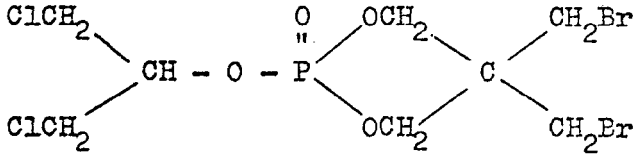
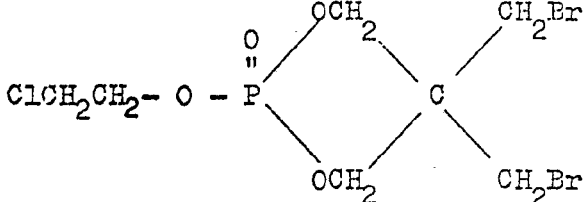
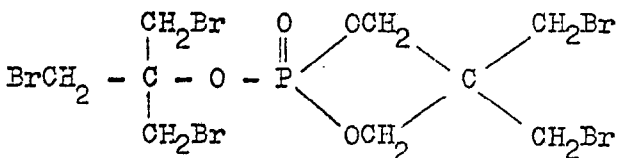


419724

419724

E s t r u c t u r a	P. f. 20	A n á l i s i s
<p>(XXV)</p>	170	Calculado Br: 35.6 P: 6.9 Hallado Br: 35.6 P: 7.1
<p>(XXVI)</p>	153	Calculado Br: 35.6 P: 6.9 Hallado Br: 35.8 P: 6.9
<p>(XXVII)</p>	55	Calculado Br: 36.8 Cl: 16.3 P: 7.1 Hallado Br: 36.0 Cl: 16.6 P: 7.8
<p>(XXVIII)</p>	63	Calculado Br: 41.2 Cl: 9.1 P: 8.0 Hallado Br: 40.8 Cl: 9.3 P: 8.0
<p>(XXIX)</p>	150	Calculado: Br: 63.2 P: 4.9 Hallado: Br: 63.5 P: 4.9

419724

E s t r u c t u r a	P.f. pC
	(XXV) 170
	(XXVI) 153
	(XXVII) 55
	(XXVIII) 63
	(XXIX) 150

419724

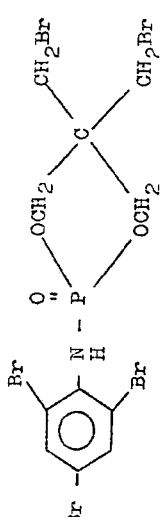
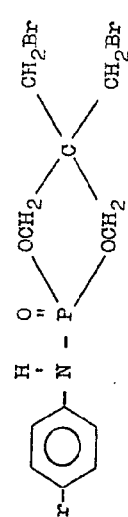
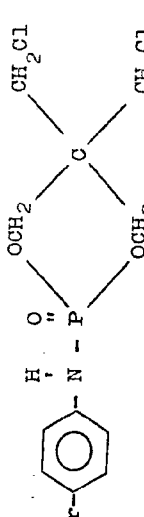
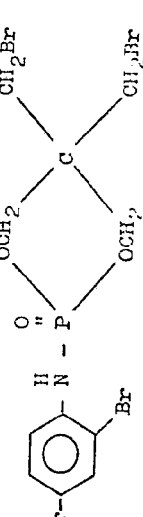


P.f. 2C	A n á l i s i s
170	Calculado Br: 35.6 P: 6.9 Hallado Br: 35.6 P: 7.1
I) 153	Calculado Br: 35.6 P: 6.9 Hallado Br: 35.8 P: 6.9
II) 55	Calculado Br: 36.8 Cl: 16.3 P: 7.1 Hallado Br: 36.0 Cl: 16.6 P: 7.8
III) 63	Calculado Br: 41.2 Cl: 9.1 P: 8.0 Hallado Br: 40.8 Cl: 9.3 P: 8.0
IX) 150	Calculado: Br: 63.2 P: 4.9 Hallado: Br: 63.5 P: 4.9

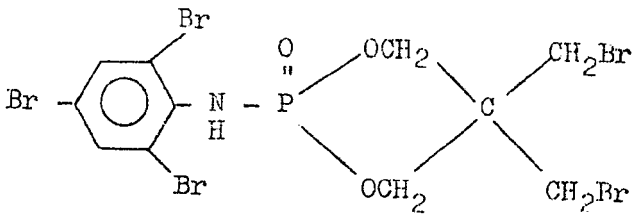
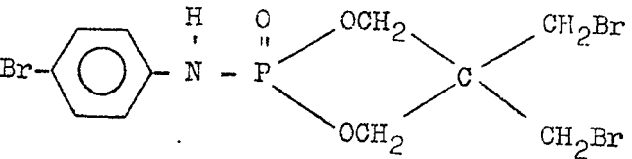
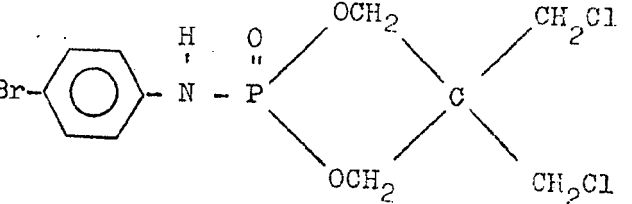
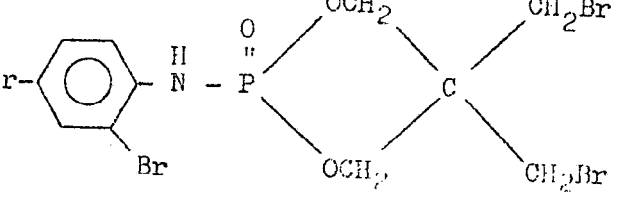
419724

419724



Estructura	P.f. °C	Análisis
<p>(XXX)</p> 	205	<p>Calculado Br: 62,7 N: 2,2 P: 4,9 Hallado Br: 62,5 N: 2,3 P: 4,9</p>
<p>(XXXI)</p> 	224	<p>Calculado Br: 50,2 N: 2,9 P: 6,5 Hallado Br: 49,4 N: 3,0 P: 6,6</p>
<p>(XXXII)</p> 	224	<p>Calculado Br: 20,6 Cl: 18,2 N: 3,6 P: 8,0 Hallado Br: 20,6 Cl: 17,8 N: 3,6 P: 8,5</p>
<p>(XXXIII)</p> 	150	<p>Calculado Br: 57,3 N: 2,5 P: 5,6 Hallado Br: 57,7 N: 2,6 P: 5,8</p>

419724

Estructura	P.f
 <p>(XXV)</p>	20
 <p>(XXVI)</p>	22
 <p>(XXVII)</p>	224
 <p>(XXVIII)</p>	150

419724

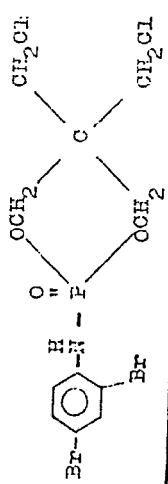
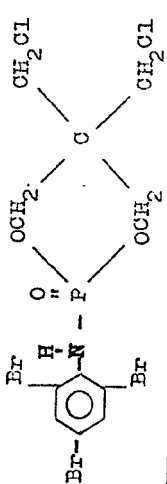
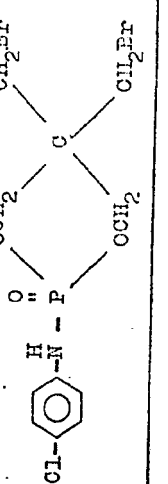
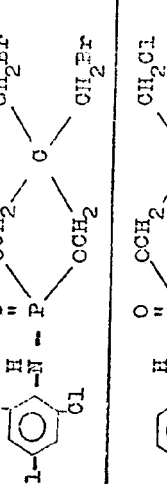
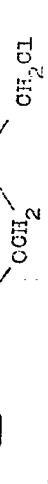


P.f. °C	Análisis
205	Calculado Br: 62,7 N: 2,2 P: 4,9 Hallado Br: 62,5 N: 2,3 P: 4,9
I) 224	Calculado Br: 50,2 N: 2,9 P: 6,5 Hallado Br: 49,4 N: 3,0 P: 6,6
) 224	Calculado Br: 20,6 Cl: 18,2 N: 3,6 P: 8,0 Hallado Br: 20,6 Cl: 17,8 N: 3,6 P: 8,5
I) 150	Calculado Br: 57,3 N: 2,5 P: 5,6 Hallado Br: 57,7 N: 2,6 P: 5,8

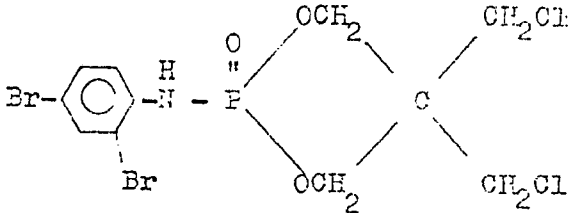
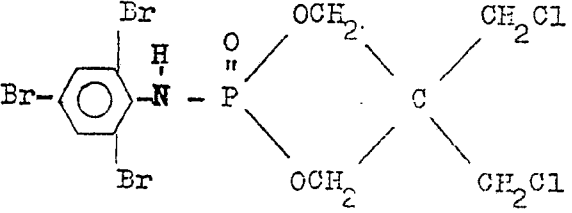
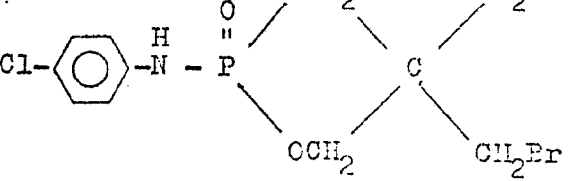
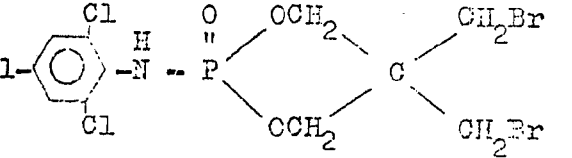
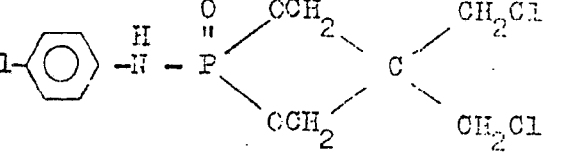
419724

419724



P.f. OC	Análisis
143	<p>(XXXIV)</p>  <p>Calculado Br: 34.2 Cl: 15.2 H: 3.0 Hallado Br: 34.0 Cl: 14.8 H: 3.1 P: 6.5</p>
182	<p>(XXXV)</p>  <p>Calculado Br: 43.8 Cl: 13.0 N: 2.6 Hallado Br: 43.9 Cl: 12.9 N: 2.9 P: 5.7</p>
222	<p>(XXXVI)</p>  <p>Calculado Br: 36.9 Cl: 8.2 H: 3.2 Hallado Br: 36.9 Cl: 8.1 H: 3.2 P: 7.2</p>
202	<p>(XXXVII)</p>  <p>Calculado Br: 31.8 Cl: 21.2 N: 2.8 Hallado Br: 31.7 Cl: 20.8 N: 2.8 P: 6.2</p>
219	<p>(XXXVIII)</p>  <p>Calculado Cl: 30.9 N: 4.1 P: 9.0 Hallado Cl: 31.0 N: 4.2 P: 8.7</p>

Estructura

E s t r u c t u r e	P.f. °C
 <p style="text-align: right;">(XXXIV)</p>	143
 <p style="text-align: right;">(XXXV)</p>	182
 <p style="text-align: right;">(XXXVI)</p>	222
 <p style="text-align: right;">(XXXVII)</p>	202
 <p style="text-align: right;">(XXXVIII)</p>	219

419724

- 13 bis -

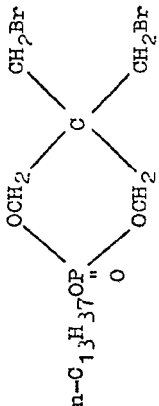
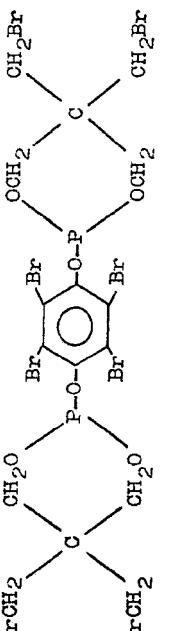
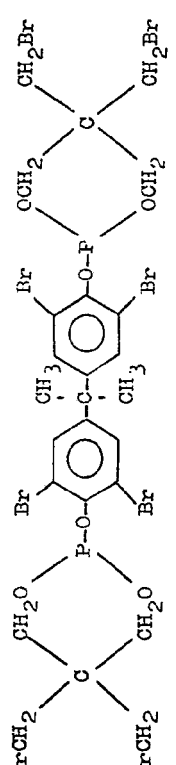
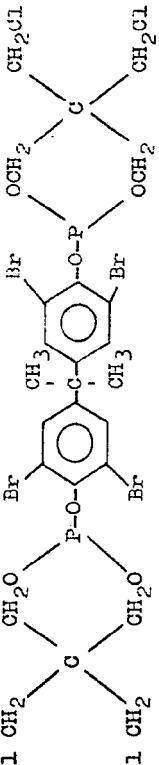


P.f. OC	A n á l i s i s
143	Calculado Br: 34.2 Cl: 15.2 H: 3.0 P: 6.6 Hallado Br: 34.0 Cl: 14.8 H: 3.1 P: 6.5
182	Calculado Br: 43.8 Cl: 13.0 N: 2.6 P: 5.7 Hallado Br: 43.9 Cl: 12.9 N: 2.9 P: 5.6
222	Calculado Br: 36.9 Cl: 8.2 N: 3.2 P: 7.2 Hallado Br: 36.9 Cl: 8.1 N: 3.2 P: 7.2
202	Calculado Br: 31.8 Cl: 21.2 N: 2.8 P: 6.2 Hallado Br: 31.7 Cl: 20.8 N: 2.8 P: 5.9
219	Calculado: Cl: 30.9 H: 4.1 P: 9.0 Hallado : Cl: 31.0 N: 4.2 P: 8.7



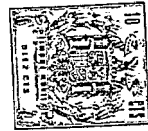
419724

419724

E s t r u c t u r a	P. f. °C	A n á l i s i s
<p>(XXXIX)</p>  <p>$n-C_{13}H_{37}OP$</p>	58	Calculado Br: 27,7 P: 5,3 Hallado Br: 26,5 P: 5,4
<p>(XL)</p> 	225	Calculado Br: 63,6 P: 6,2 Hallado Br: 63,0 P: 6,5
<p>(XLI)</p> 	187	Calculado Br: 56,9 P: 5,5 Hallado Br: 56,4 P: 5,7
<p>(XLII)</p> 	184	Calculado Br: 33,8 P: 6,6 Hallado Br: 33,6 P: 6,7

419724

E s t r u c t u r e	P.f.
<p style="text-align: center;">(XXXIX)</p>	58
<p style="text-align: center;">(XJ)</p>	225
<p style="text-align: center;">(XLI)</p>	187
<p style="text-align: center;">(XLI')</p>	184



419724

P.f. °C	A n á l i s i s
58	Calculado Br: 27,7 P: 5,3 Hallado Br: 26,5 P: 5,4
225	Calculado Br: 63,6 P: 6,2 Hallado Br: 63,0 P: 6,5
187	Calculado Br: 56,9 P: 5,5 Hallado Br: 56,4 P: 5,7
184	Calculado Br: 33,8 P: 6,6 Hallado Br: 33,6 P: 6,7

419724

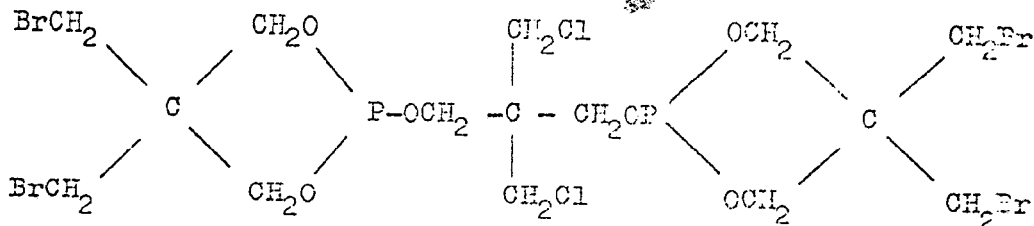
- 15 -

- 15 bis -

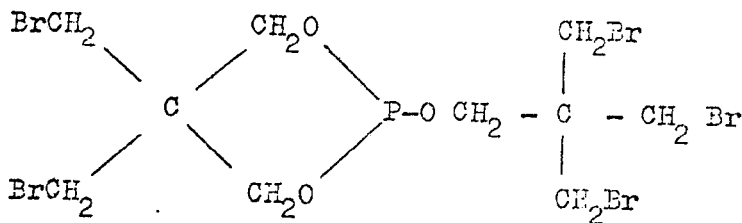
419724

E s t r u c t u r a		
<p style="text-align: center;">(XLIII)</p>	4-75	Calculado Br: 42.5 P: 8.2 Hallado Br: 42.3 P: 8.0
<p style="text-align: center;">(XLIV)</p>	92	Calculado Br: 65.0 P: 5.1 Hallado Br: 64.7 P: 5.3
<p style="text-align: center;">(XLV)</p>	08	Calculado Br: 64.4 P: 5.0 Hallado Br: 63.2 P: 5.3
<p style="text-align: center;">(XLVI)</p>	5-97	Calculado Br: 57.0 P: 7.4 Hallado Br: 55.6 P: 7.3
<p style="text-align: center;">(XLVII)</p>	140	Calculado Br: 38.6 P: 7.5 Hallado Br: 38.5 P: 7.3

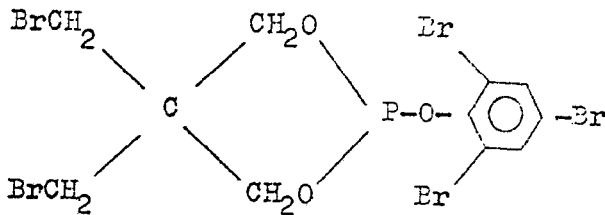
E s t r u c t u r a



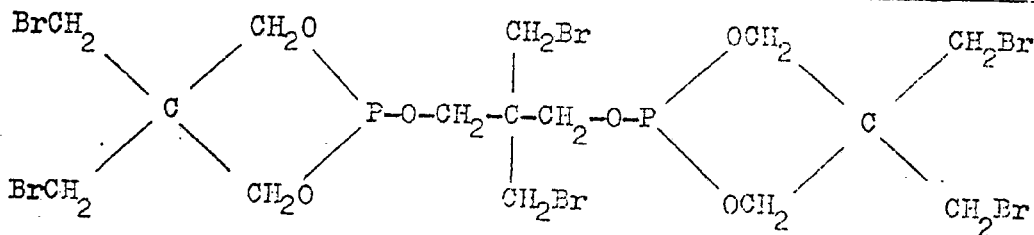
4-75



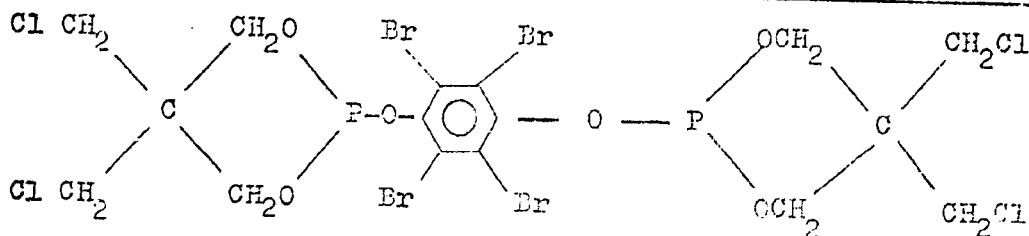
92



08

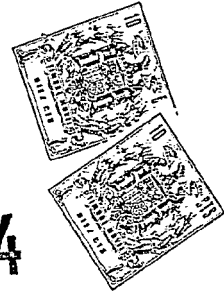


5-97



140

419724



4-75	Calculado Br: 42.5 P: 8.2 Hallado Br: 42.3 P: 8.0
92	Calculado Br: 65.0 P: 5.1 Hallado Br: 64.7 P: 5.3
08	Calculado Br: 64.4 P: 5.0 Hallado Br: 63.2 P: 5.3
5-97	Calculado Br: 57.0 P: 7.4 Hallado Br: 55.6 P: 7.3
240	Calculado Br: 38.6 P: 7.5 Hallado Br: 38.5 P: 7.3



Los compuestos son excelentemente adecuados como aditivos inhibidores de la inflamación muy eficaces para materiales sintéticos, por ejemplo, para polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno y otros.

5 Se da especial preferencia a los compuestos X, XI, XIV, XV, XVI, XVII, XIX, XXIX, XXXI, XXXII, XXXIV, XXXV, XXXVIII, XXXIX, XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLVII.

10 Los compuestos reivindicados son especialmente adecuados como aditivos para materiales hilables y materiales para colada por inyección, siempre que a las temperaturas empleadas no sean volátiles.

15 En los ejemplos siguientes, que explican la invención sin por ello limitarla, las partes significan partes en peso y los porcentajes % en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

20 A 130,5 partes de 2-cloro-5,5-bis-(bromometil)-1,3,2-dioxafosforinano se agregan, bajo atmósfera de nitrógeno, 109 partes de tetrabromobisfenol A, disueltas en 541 partes de tetrahydrofurano. Después de enfriar a 5° se gotean, en el plazo de 40 minutos, 40,4 partes de trietilamina, no debiendo la temperatura interior sobrepasar los 15°. Se sigue reaccio-

25 nando ahora durante 16 horas a temperatura ambiente bajo agitación. El precipitado blanco formado se separa por filtración y el filtrado se libera del disolvente. Queda 244,7 partes de un aceite incoloro que se disuelve en 1055 partes de benceno y se vuelve a precipitar en 1900 partes de etanol. Los cristales blancos (compuesto XLI, Tabla I) se filtran por succión y se lavan ulteriormente con éter.

Ejemplo 2

5 A una solución de 32,6 partes de 2-cloro-5,5-bis-(bromometil)-1,3,2-dioxafosforinano en 35,5 partes de dietiléter (absoluto) se gotea bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, bajo agitación, una solución de 8,65 partes de diclorohidrina de pentaeritrita, 7,9 partes de piridina y 35,5 partes de dietiléter (absoluto). Se obtiene así un precipitado blanco. La mezcla se deja reaccionar aún durante 5 horas a temperatura ambiente. Después de separar el precipitado blanco por filtración y lavado con dietiléter (absoluto) a 318 partes de solución. Esta solución se cromatografía a través de una columna. La carga de la columna se compone de 210 partes de óxido de aluminio neutro de la actividad I suministrado por la firma Woelm. La columna se lava 10 ulteriormente con 142 partes de dietiléter. Después de retirar el disolvente quedan 16,4 partes de un material sólido cristalino blanco (compuesto XLIII, Tabla I).

Ejemplo 3

20 A 32,6 partes de 2-cloro-5,5-bis(bromometil)-1,3,2-dioxafosforinano se agregan en una atmósfera de nitrógeno, una solución de 32,5 partes de tribromohidrina de pentaeritrita (tri-2,2,2-(bromometil)-etanol) en 87 partes de tolueno. Después de enfriar a 0°C se gotea una solución de 10,1 partes de trietilamina en 43 partes de tolueno a una velocidad de manera que la temperatura interior no sobrepase los 25 10°C. Después se deja seguir reaccionando durante 16 horas a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separa por filtración. Después de retirar el disolvente del filtrado se obtienen 62 partes de un aceite amarillento que se solidifica al reposar. La recrystalización, o lavado con hexe-



no, da cristales blancos (compuesto XLIV, Tabla I).

Ejemplo 4

5 El compuesto XIV mencionado en la Tabla I se mezcló tanto en una concentración de un 2 % (bajo adición de una parte en peso igual de trióxido de antimonio) como también en una concentración de un 4 % (sin adición de trióxido de antimonio) a un polietileno de alta presión y la mezcla se elaboró a placas de 1,2 mm de espesor. Las placas no muestran de-

10 Contrario a esto se quemaron las placas correspondientes con un 2, o bien un 4 % de tris-(dibromopropil)-fosfato en todo el trayecto.

Ejemplo 5

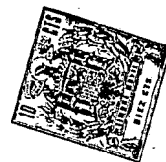
15 El compuesto XVI se mezcló bien con polvo de propileno en una máquina agitadora y a 155° se laminó a pieles que, a continuación se prensan a 190° durante 2,5 minutos a una presión de 2 toneladas a placas de 1 mm de espesor. Con un 4 % de aditivo las probetas no eran inflamables según DIN 53 438.

Ejemplo 6

20 Los compuestos XXXI y XXXII, así como tris-(dibromopropil)-fosfato, un conocido agente inhibidor de la inflamación, se incorporan, en un amasador de laboratorio, en el plazo de 10 minutos a 150° en polietileno de alta presión y se prensa durante 5 minutos a 160° con una presión de 10 toneladas.

25 La comprobación de la ininflamabilidad según DIN 53 438 dió para el compuesto XXXII autoextinción después de un trayecto de combustión de 1 cm, en el compuesto XXXI después de un trayecto de combustión de 2,5 cm y en el tris-(dibro-

30



mopropil)-fosfato autoextinción después de un trayecto de combustión de 7 cm.

Ejemplo 7

140 partes de un compuesto de fórmula (XIX) se mezcló con 14 partes de un agente de dispersión a base de una sal de metal alcalina de dialquilfenilpoliglicoléter-ácido carboxílico y 246 partes de agua y en un molino de laboratorio se molturó, bajo adición de 400 partes de perlas de cuarcita con refrigeración con hielo, durante 5 horas. La fina dispersión obtenida, que contiene un 35 % del compuesto de fórmula XIX se separó a través de una frita de cristal de las perlas de cuarcita.

Esta dispersión es componente del siguiente baño de impregnación:

- A) 575 g/l de la dispersión de arriba (al 35 %) correspondiente a 200 g/l del compuesto de fórmula XIX,
100 g/l de un precondensado de trimetilolmelamintrimetiléter,
10 g/l de sulfato amónico.

Con este baño de impregnación se apresta mediante aplicación al Foulard (recepción de baño un 75-80 % aproximadamente) un tejido mixto de poliéster/algodón poliéster/algodón 67/33, 165 g/m²).

El tejido así aprestado se secó durante 6 minutos a 100° y a continuación durante 5 minutos a 160°. Una parte de este tejido aprestado se lavó una vez, otra parte 10 veces, cada una durante 10 minutos a 60°, con un detergente de lavado doméstico y se secó durante 6 minutos a 100°C. Después de un tratamiento térmico de 24 horas del tejido se comprobó su ininflamabilidad según DIN 53 906 (dimensiones de las probe-



tas 100 x 250 mm, duración de la inflamación 6 segundos). Las probetas se colocaron sobre vellón de fibras de vidrio.

Ejemplo 8

200 g/l del compuesto XXXIII se disuelven en dioxano y se aplica sobre tejido mixto de poliéster-algodón (poliéster/algodón 67/33, 165 g/m) por aplicación al Foulard (recepción de flota un 80 % aproximadamente). Después de un secado intermedio de 6 minutos a 100° se aplica en igual forma un baño de impregnación de 100 g/l de precondensado de trimetilolmelaminmetiléter y 10 g/l de sulfato amónico.

Después de 6 minutos a 100° se efectúa una condensación durante 5 minutos a 160°. Como en el ejemplo 14 se lava una parte de las probetas 1 vez, otra parte 10 veces y después de acondicionar se comprueba su inflamabilidad como en el ejemplo 7.

Ejemplo 9

El compuesto XI se hiló en una concentración de un 8 % en polipropileno a una temperatura de 270°. El hilo obtenido se tricotó después de alargar y retorcer a una manga. La comprobación de la ininflamabilidad se efectuó según DIN 53 906 en probetas dispuestas dobles sin cortar. Estas no eran inflamables, mientras que probetas fabricadas en igual forma, pero sin aditivo, eran totalmente combustibles.

Ejemplo X (Compuesto conocido)

Un tejido mixto de poliéster-algodón (poliéster/algodón 67/33, 165 g/m²) se apresta con la siguiente flota por aplicación al Foulard (recepción de baño un 75 - 80 % aprox.) y se sigue elaborando como se ha descrito en el ejemplo 7. 250 g/l de un agente inhibidor de la inflamación conocido en el mercado, a base de cloruro tetracris(hidroximetil)fosfóni-



co (80 %)

25 g/l de Na OH

50 g/l de úrea

70 g/l de un precondensado de trimetilolmelamintrimetiléter.

5 Ejemplo Y (Compuestos conocidos)

Como se ha descrito en el Ejemplo X se apresta el mismo tejido mixto de poliéster-algodón según la siguiente receta del baño (conforme a las indicaciones del fabricante) =

10 300 g/l de un agente inhibidor de la inflamación conocido en el mercado a base de dialquilfosfonopropionamida N-metilada,

15 g/l de úrea,

5 g/l de cloruro amónico,

100 g/l de un precondensado de trimetilolmelamintrimetiléter.

15 Las probetas se secaron durante 6 minutos a 100° y a continuación, según las indicaciones del fabricante, se condensó durante 5 minutos a 180°. La ulterior elaboración y la comprobación de la inflamabilidad se efectúa de modo análogo al que se ha descrito en el ejemplo 7.

20 Ejemplo Z (Compuesto conocido)

25 Un tejido mixto de poliéster-algodón, como el que se ha empleado en los ejemplos anteriores, se apresta con una solución alcohólica (200 g/l) del agente inhibidor de la inflamación conocido en el mercado tris-(dibromopropil)-fosfato como se ha descrito en el ejemplo 8. Después del secado intermedio (6 minutos a 100°) se aplica en igual forma un baño de 100 g/l de un precondensado de trimetilolmelaminmetiléter y 10 g/l de sulfato amónico. El ulterior tratamiento es análogo al descrito en el ejemplo 8.



Resultado de las comprobaciones de la ininflamabilidad

Las muestras de tejido aprestadas según el ejemplo 7 y 8 dieron en la comprobación de ininflamabilidad según DIN 53 906 mejores resultados que los aprestados con los compuestos conocidos en los ejemplos X, Y, Z, tal y como se desprende de la Tabla 2.

T A B L A 2

Comprobación de la ininflamabilidad de tejido mixto de poliéster-algodón (67/33 165 g/m²) que fué aprestado con 5 preparados diferentes inhibidores de la inflamación, según DIN 53 906.

Apresto	Inflamable	Duración de la combustión (seg.)	Superficie carbonizado/quemada (%)
Poliéster/algodón 67/33 sin tratar	si	63,2	100
<u>Ejemplo 7</u>			
a) sin lavar	no	0	3
b) lavado 1 vez	parcialmente	17,8	10
c) lavado 10 veces	parcialmente	32,4	21
<u>Ejemplo 8</u>			
a) sin lavar	no	0	6
b) lavado 1 vez	no	0	6
c) lavado 10 veces	parcialmente	87	50
<u>Ejemplo X</u>			
a) sin lavar	si	99,4	56
b) lavado 1 vez	si	77,0	51
c) lavado 10 veces	si	71,8	56

419724

- 23 -



TABLA 2 (Continuación)

Apresto	Inflamable	Duración de la combustión (seg.)	Superficie carbonizada/quemada (%)
<u>Ejemplo Y</u>			
a) sin lavar	si	85,8	27
b) lavado 1 vez	si	112,8	74
c) lavado 10 veces	si	136,4	77
<u>Ejemplo Z</u>			
a) sin lavar	parcialmente	50,0	23
b) lavado 1 vez	si	149,6	53
c) lavado 10 veces	si	138,3	74

- N O T A -

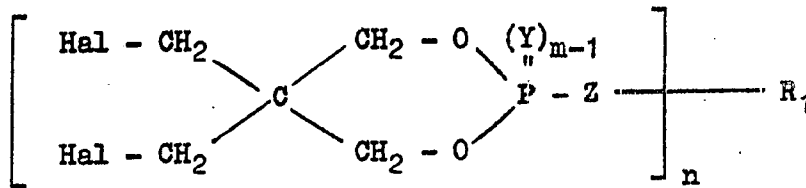
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Suiza, con fechas y números siguientes: 25 de septiembre de 1.970, nº 14264/70; 26 de enero de 1.971, nº 1119/71, y 23 de julio de 1.971, nº 10879/71, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL FOSFORO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos or-

mle



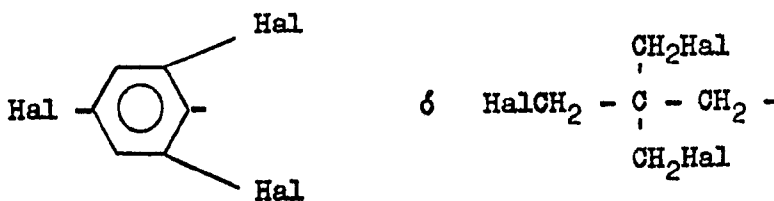
gánicos del fósforo, de fórmula,



5

en la que Hal significa tanto cloro cuanto bromo, Y es tanto oxígeno cuanto azufre, m es un entero 1 ó 2, n es un entero 1 ó 2, y cuando n es 1 y m es 1, entonces Z es oxígeno, y R₁ es uno de los radicales monovalentes

10

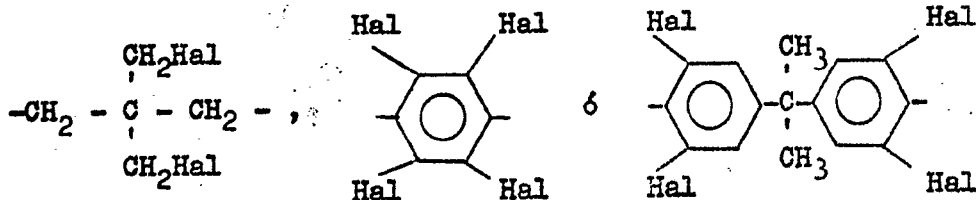


15

en el que Hal es según se define anteriormente; cuando n es 1 y m es 2, entonces Z es oxígeno o -NH- y R₁ es uno de los radicales monovalentes alquilo (C₁-C₁₈), ciclohexilo, fenilo, difenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos radicales monovalentes insustituído o sustituidos por cloruro y/o bromuro, con la condición de que, cuando Z es -NH-, R₁ tenga un significado diferente de fenilo sustituido por más de dos átomos de halógeno; cuando n es 2 y m es 1, entonces Z es oxígeno y R₁ es uno de los radicales divalentes

20

25



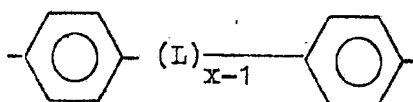
30

en el que Hal es según se define anteriormente; y cuando n es

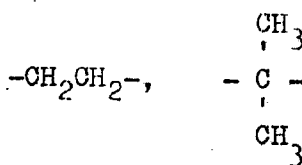
ME



2 y m es 2, entonces Z es oxígeno y R₁ es uno de los radicales divalentes alquileo (C₁-C₅), ciclohexileno, fenileno o un radical de fórmula:



en el que L es

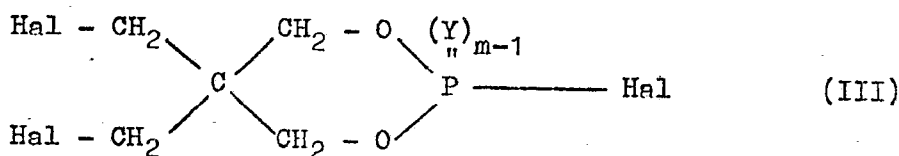


oxígeno, azufre o -SO₂- y X es un entero 1 ó 2, siendo cada uno de los radicales divalentes insustituídos o sustituidos por halógeno, caracterizado porque comprende condensar un compuesto de fórmula

15



con un compuesto de fórmula III



en la que R₁, Z, n, Hal, Y y m tienen los significados antes indicados, en una relación molar de 1:n, respectivamente.

25 2ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos del fósforo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria

Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

30 Madrid 27 ENE. 1976
 SANDOZ A. G. S. I. B. S. A.
 S. C. S. I. B. S. A.
 S. C. S. I. B. S. A.

ME